BULLETIN
du MUSÉUM NATIONAL d'HISTOIRE NATURELLE

PUBLICATION BIMESTRIELLE

sciences physico-chimiques

16

N° 507 NOVEMBRE-DÉCEMBRE 1977

BULLETIN
du
MUSÉUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE

57, rue Cuvier, 75005 Paris

Le *Bulletin du Muséum national d'Histoire naturelle*, revue bimestrielle, paraît depuis 1895 et publie des travaux originaux relatifs aux diverses branches de la Science.

Les tomes 1 à 34 (1895-1928), constituant la 1re série, et les tomes 1 à 42 (1929-1970), constituant la 2e série, étaient formés de fascicules regroupant des articles divers.

A partir de 1971, le *Bulletin* 3e série est divisé en six sections (Zoologie — Botanique — Sciences de la Terre — Sciences de l'Homme — Sciences physico-chimiques — Écologie générale) et les articles paraissent, en principe, par fascicules séparés.

S'adresser :

— pour les échanges, à la Bibliothèque centrale du Muséum national d'Histoire naturelle, 38, rue Geoffroy-Saint-Hilaire, 75005 Paris (C.C.P., Paris 9062-62) ;

— pour les abonnements et les achats au numéro, à la Librairie du Muséum, 36, rue Geoffroy-Saint-Hilaire, 75005 Paris (C.C.P., Paris 17591-12 — Crédit Lyonnais, agence Y-425) ;

— pour tout ce qui concerne la rédaction, au Secrétariat du *Bulletin*, 57, rue Cuvier, 75005 Paris.

Abonnements pour l'année 1977

Abonnement général : France, 530 F ; Étranger, 580 F.

Zoologie : France, 410 F ; Étranger, 450 F.

Sciences de la Terre : France, 110 F ; Étranger, 120 F.

Botanique : France, 80 F ; Étranger, 90 F.

Écologie générale : France, 70 F ; Étranger, 80 F.

Sciences physico-chimiques : France, 25 F ; Étranger, 30 F.

International Standard Serial Number (ISSN) : 0027-4070.

BULLETIN DU MUSÉUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE
3e série, no 507, novembre-décembre 1977, Sciences physico-chimiques 16

Configuration et étude spectrale de deux hydroperoxydes diastéréoisomères

par Sylvie Rebuffat, Daniel Davoust, Michel Giraud et Darius Molho *

Résumé. — La configuration de deux aryl-6 hydroperoxy-5 méthyl-5 dihydro-5,6 pyrones-2 diastéréoisomères ne pouvant être abordée directement a été établie grâce à l'interprétation des déplacements paramagnétiques induits dans le spectre de RMN des alcools correspondants par un chélate de lanthanide ; une association simultanée du chélate sur deux sites différents de la molécule a pu être mise en évidence. Les particularités spectrales de ces composés ont fait l'objet d'une étude approfondie.

Abstract. — Since the configuration of the two 6-aryl 5,6-dihydro 5-hydroperoxy 5-methyl 2H-pyrane-2-ones could not be attacked directly, it was established through an interpretation of lanthanide chelate induced shifts in the NMR spectra of the corresponding alcohols ; the chelate was found to be bonded to two distinct sites. The particular spectral features of these compounds were investigated.

Les autoxydations radicalaires conduisent le plus souvent à un mélange complexe, lorsque la molécule impliquée comporte plusieurs sites réactifs. Si en outre elles attaquent un centre chiral elles entraînent généralement la formation d'un racémique (**1**).

Or, l'autoxydation d'aryl-6 méthyl-5 dihydro-3,6 pyrones-2, précédemment décrite (**2**), ne fournit, de façon surprenante que deux hydroperoxydes alors que l'on pouvait en envisager théoriquement un grand nombre.

Pour permettre d'éclaircir les raisons de cette sélectivité, la mise en évidence de la structure et le cas échéant, de la configuration de ces composés s'avérait nécessaire.

1. Structure des hydroperoxydes formés lors de l'autoxydation des aryl-6 méthyl-5 dihydro-3,6 pyrones-2

Les composés I et II isolés par chromatographie préparative (**2**) donnent une réaction positive avec l'iodure de potassium ; cette caractéristique jointe à l'analyse qui indique la fixation d'une molécule d'oxygène par molécule de lactone, met en évidence que les produits d'autoxydation sont des hydroperoxydes et non des peroxydes.

Ces deux hydroperoxydes présentent des caractéristiques spectrales très voisines. La fréquence de vibration ν C = O, en IR, vers 1 690 cm^{-1} suggère une structure de δ-lactone

* *Laboratoire de Chimie appliquée aux Corps organisés, Muséum national d'Histoire naturelle, 63, rue de Buffon, 75005 Paris.*

H_3C — autoxydation → Hydroperoxydes I et II.

(X = H, CH_3, Cl)

α, β-insaturée (**3**), confirmée par l'examen des spectres de RMN (tabl. I). On observe en effet, entre autres, deux protons éthyléniques couplés (J = 10 Hz) résonnant vers 6,2 et 7,0 ppm d'une part, un groupement méthyle (singulet vers 1,1 ppm) et un proton (singulet vers 5,6 ppm) portés par des carbones tertiaires, d'autre part.

Tableau I. — Spectres de RMN des hydroperoxydes I (X = H) et II (X = H). Solvant utilisé : $CDCl_3$, TMS référence interne ; δ (ppm), J (Hz ± 0,2 Hz) ; (s : singulet ; d : doublet ; m : multiplet).

Protons / N°	CH_3	H_1	H_2	H_3	Aromat.
I	1,00 (s)	6,14 (d) $J_{H_1H_2} = 10$	7,26 (d) $J_{H_1H_2} = 10$	6,00 (s)	7,40 (m)
II *	1,30 (s)	6,24 (d) $J_{H_1H_2} = 10$	6,80 (d) $J_{H_1H_2} = 10$	5,29 (s)	7,44 (m)

* Une goutte de DMSO (D_6) a été ajoutée pour faciliter la dissolution de l'hydroperoxyde.

Compte tenu des caractéristiques et des déplacements chimiques des signaux observés, la structure générale suivante peut leur être attribuée.

HOO, H_2, H_1, H_3C, H_3, O, O, X

Puisque les propriétés spectrales sont très voisines et que la molécule possède deux carbones asymétriques, les hydroperoxydes I et II ne peuvent être que des diastéréoisomères.

A B

La proportion relative de ces deux composés, déterminée à partir du spectre de RMN du mélange réactionnel brut est semblable dans tous les cas examinés ($X = H, CH_3$) : le même isomère se forme toujours de façon prépondérante (composé I : 60 % ; composé II : 40 %).

Une hypothèse concernant la configuration de l'isomère I majoritaire peut être avancée à l'issue d'un examen plus approfondi de son spectre de RMN. En effet, dans cet isomère, le groupement méthyle résonne à champ plus fort ($\Delta\delta = 0,30$ ppm) ; un tel déplacement chimique peut s'expliquer si les groupements méthyle et phényle sont en position *cis* l'un par rapport à l'autre. Le groupement méthyle est alors situé dans le cône de blindage du groupement phényle, ce qui ne peut être réalisé lorsque les groupements méthyle et phényle sont en position *trans*.

Toutefois, il était nécessaire de confirmer cette attribution.

Nous avons pour cela fait appel aux chélates de lanthanides qui s'associent avec les composés comportant un hétéroatome à caractère basique porteur d'un doublet disponible et induisent dans leurs spectres de RMN des déplacements paramagnétiques (**4**).

Nous rappelons ici que le déplacement de pseudocontact subi par un proton situé à proximité d'un centre paramagnétique est donné par la formule de Mc Connell-Robertson (**5**) :

$$(\Delta\nu \max)_i = \frac{K\,(3\cos^2\theta_i - 1)}{r_i^3}$$

où K est une constante pour un complexe chélate/substrat donné ; r_i la distance entre l'atome de lanthanide et un proton H_i ; θ_i l'angle formé par les directions $Ln\text{-}H_i$ et Ln-site de chélation, dans la mesure où le complexe lanthanide/substrat formé possède la symétrie axiale.

Il apparaît dès lors possible de relier les déplacements observés à la géométrie de la molécule.

Nous n'avons cependant pas réalisé nos expériences sur les hydroperoxydes eux-mêmes, car la présence des deux oxygènes de la fonction hydroperoxyde aurait introduit une incertitude sur le site de complexation et sur la position de l'ion paramagnétique. Nous avons donc fait appel aux alcools III et IV résultant respectivement de la réduction des composés I et II.

2. Réduction des hydroperoxydes

De nombreux réactifs sont utilisés pour réduire les hydroperoxydes en alcools. Parmi ces méthodes, certaines, tel l'emploi de l'alumino-hydrure de lithium (**6**) ou l'hydrogé-

nation catalytique (**7**) sont inapplicables dans notre cas du fait de l'existence d'une fonction lactone dans la molécule.

Pour cette raison, nous avons choisi d'utiliser les phosphines tertiaires. Cette méthode de réduction des hydroperoxydes, découverte en 1955 par Horner et Jurgeleit (**8**), étudiée ultérieurement par Walling et Rabinowitz (**9**), se fait avec rétention de configuration (**10**, **11**). Denney et coll. ont montré que l'étape fondamentale de la réaction était le déplacement du groupement hydroxyle de l'hydroperoxyde par la phosphine pour donner un intermédiaire de type (a) ou (b) (**11**).

$$R_3P + R'{-}O{-}O{-}H \longrightarrow [R_3P^+{-}OH + {}^-OR'] \text{ (a)}$$

ou

$$[R_3{-}P \cdots O(H) \cdots O{-}R'] \text{ (b)}$$

$$\longrightarrow R_3PO + R'OH$$

Dans notre cas, l'action de la triphénylphosphine a conduit avec d'excellents rendements aux alcools cherchés.

A (HOO, H_3C, H, Ar) $\xrightarrow{\Phi_3P}$ (HO, H_3C, H, Ar)

B (H_3C, HOO, H, Ar) $\xrightarrow{\Phi_3P}$ (H_3C, HO, H, Ar)

Tableau II. — Spectres de RMN des alcools III (X = H) et IV (X = H). Solvant utilisé : $CDCl_3$. TMS référence interne : δ (ppm), J (Hz ± 0,2 Hz) ; (s : singulet ; d : doublet ; m : multiplet).

Protons / N°	CH_3	H_1	H_2	H_3	Aromat.
III	1,10 (s)	5,90 (d) $J_{H_1H_2} = 10$	6,90 (d) $J_{H_1H_2} = 10$	5,36 (s)	7,40 (s)
IV	1,28 (s)	5,95 (d) $J_{H_1H_2} = 10$	6,84 (d) $J_{H_1H_2} = 10$	5,25 (s)	7,45 (s)

Il est à noter que les différences observées entre les spectres de RMN des deux alcools diastéréoisomères (tabl. II) sont du même type que celles rencontrées dans le cas des hydroperoxydes I et II, confirmant ainsi que la réduction a bien eu lieu avec rétention de configuration.

3. Configuration des alcools diastéréoisomères III et IV et des hydroperoxydes I et II

Une étude de SANDERS et WILLIAMS (**12**) montre que l'efficacité de l'induction provoquée sur les protons CH_2-R diminue, selon la nature de R, dans l'ordre suivant :

R = amine > alcool > cétone > aldéhyde > éther > ester > nitrile.

Ainsi, bien que nos composés diastéréoisomères III et IV possèdent simultanément les fonctions alcool et ester, nous pouvons considérer, en première approche, que les déplacements seront dus, préférentiellement, à l'association du chélate avec la fonction hydroxyle.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les courbes $\Delta\nu = f\left(\frac{Lo}{So}\right)$ tracées à partir des déplacements induits observés (fig. 1 et 2) (Lo et So ($1{,}5.10^{-1}$M dans $CDCl_3$) étant respectivement les concentrations globales en chélate ($Eu(fod)_3$) et en substrat).

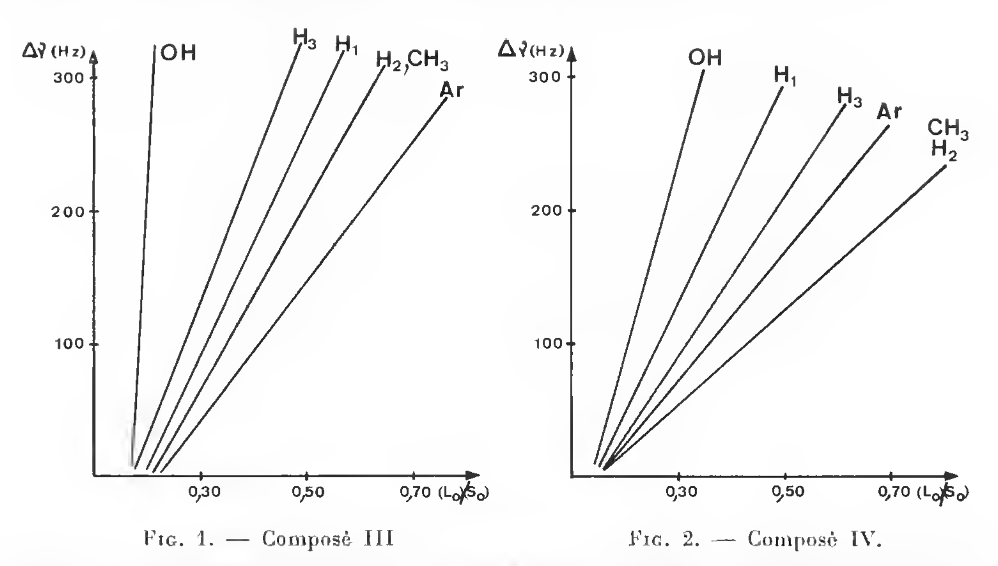


FIG. 1. — Composé III

FIG. 2. — Composé IV.

FIG. 1 et 2. — Déplacements induits observés pour différents rapports de concentrations chélate/substrat.

NB : Par suite de la présence de traces d'impuretés dans nos composés, les courbes ne passent pas par l'origine des axes de coordonnées.

L'intense déplacement subi par le proton hydroxylique confirme l'association préférentielle entre le chélate d'europium et la fonction alcool.

Le site principal de complexation étant ainsi identifié, l'examen des modèles molécu-

laires de Dreiding et des déplacements paramagnétiques induits sur les signaux des protons H_3 et des protons aromatiques peut nous permettre, compte tenu de la relation de McConnell (**5**), de déterminer, pour chaque isomère la configuration relative des deux carbones asymétriques. En effet, le déplacement du proton H_3 sera plus intense s'il est en position *cis* par rapport au groupement hydroxyle que s'il est en position *trans* et il en sera de même pour les protons aromatiques. Les résultats montrent dès lors que le groupement hydroxyle et le proton H_3 sont en position *cis* l'un par rapport à l'autre dans le composé III et en position *trans* dans l'isomère IV.

La réduction des hydroperoxydes en alcools par la triphénylphosphine se faisant, ainsi que nous l'avons rappelé, avec rétention de configuration, la structure des hydroperoxydes découle directement de celle des alcools. Les hydroperoxydes I et II ont donc pour configurations respectives celles nommées précédemment A et B (fig. 3).

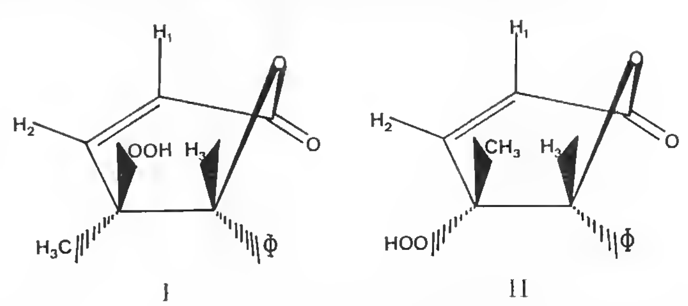


Fig. 3. — Configuration des hydroperoxydes diastéréoisomères.

Cette conclusion est en accord avec l'hypothèse formulée précédemment lors de l'examen des spectres de RMN des deux isomères.

Un phénomène surprenant concernant les déplacements paramagnétiques induits par $Eu(fod)_3$ dans les spectres de RMN des deux alcools isomères reste cependant à expliquer. Nous constatons en effet que, pour les deux diastéréoisomères, le proton H_1 subit un déplacement plus intense que le proton H_2. Ceci est inexplicable dans l'hypothèse d'une fixation exclusive du chélate sur le groupement hydroxyle et il faut donc admettre qu'il s'associe, de manière non négligeable, avec le groupement carbonyle de la lactone, voisin de H_1.

On doit, de plus, s'attendre à ce que la participation relative des deux sites de chélation varie en fonction de l'encombrement des substituants voisins des groupes basiques et que, par conséquent, elle soit différente dans les deux alcools isomères. En particulier, le site alcoolique étant plus encombré dans le composé IV (par la présence du groupement phényle), qu'il ne l'est, dans le composé III (par celle du proton H_3), son rôle dans l'association avec le chélate de lanthanide devrait se trouver affaibli. On observe effectivement que le déplacement induit du proton hydroxylique est plus faible dans le composé IV que dans le composé III. Il en est de même, naturellement, pour les déplacements du proton H_2 et des protons méthyliques.

L'importance de l'association du chélate sur le site lactonique étant faible, l'attribution de la configuration des deux diastéréoisomères ne s'en trouve pas modifiée.

Le classement établi par Sanders et Williams (**12**) en ce qui concerne l'efficacité

de l'induction peut donc être utilisé malgré tout sans trop de risques d'erreur. Il est cependant préférable, lorsque la molécule comporte plusieurs sites de chélation possibles, d'envisager les divers types d'association possibles pour éviter de tirer, dans certains cas, des conclusions erronées.

4. Caractéristiques spectrales des aryl-6 hydroperoxy-5 méthyl-5 dihydro-5,6 pyrones-2

Les hydroperoxydes sont généralement des composés instables et parfois même explosifs (**1**), ce qui rend leur étude délicate.

Nous avons donc mis à profit la stabilité toute remarquable de nos composés pour examiner en détail leurs caractéristiques spectrales et en déduire les particularités dues à la fonction hydroperoxyde.

4 — 1 — *Spectres infrarouges et ultraviolets*

Les spectres ultraviolets des deux isomères sont semblables et caractérisent uniquement le motif δ-lactone α, β-éthyléniques et le noyau aromatique ($\lambda max \approx 210$ nm, $\varepsilon \approx 15\,000$).

Les spectres infrarouges font apparaître les bandes caractéristiques de la fonction hydroperoxyde à 830 cm^{-1} et 3 300 cm^{-1}, relatives respectivement aux fréquences de vibration d'élongation des liaisons O-O et O-H (**13, 1**).

4 — 2 — *Spectres de RMN*

La stéréochimie de chaque isomère étant établie, les différences existant entre leurs spectres de RMN peuvent dès lors être expliquées. (Nous ne reviendrons pas sur les différences de déplacement chimique relatives aux protons méthyliques, précédemment interprétées.)

Nous constatons (tabl. I) que le proton H_3 est plus fortement déblindé dans le composé I que dans le composé II ($\Delta\,\delta \approx 0{,}7$ ppm). Deux explications peuvent être envisagées :

— un effet de déblindage dû à la proximité du groupement carbonyle de la lactone ;

— un effet de déblindage dû à la proximité du groupement OH de la fonction hydroperoxyde.

La première hypothèse peut être écartée en comparant les spectres des hydroperoxydes à ceux des alcools correspondants, pour lesquels on ne constate qu'une légère différence entre les déplacements chimiques ($\Delta\delta \approx 0{,}1$ ppm) du proton H_3, dans les deux isomères (tabl. II). Il semble donc que le déblindage du proton H_3 dans le composé I soit une conséquence de la faible distance qui le sépare du groupement OH hydroperoxydique. Par contre, les modèles moléculaires de Dreiding montrent que dans l'alcool III (dérivé de I), le groupement OH alcoolique est trop éloigné du proton H_3 pour influencer notablement son déplacement chimique.

La fonction hydroperoxyde semble donc avoir un effet analogue (déplacement vers les champs faibles des protons spatialement proches) à celui qui a été souvent constaté pour la fonction alcool (**14, 15, 16**).

4 — 3 — *Spectres de masse*

Les hydroperoxydes étant des composés généralement peu stables, leur fragmentation en spectrométrie de masse n'a pratiquement pas été abordée. A notre connaissance, les seuls travaux importants dans ce domaine sont ceux de BURGESS et coll. relatifs à une série d'hydroperoxydes d'alkyle (**17**).

Les dégradations que nous allons décrire ici ont été établies après recherche des ions métastables correspondants par la méthode de défocalisation. Toutefois, les structures proposées ne constituent qu'une facilité d'écriture. Des études plus approfondies (mesures de masse exacte, marquages isotopiques...) seraient nécessaires pour les confirmer.

La stéréochimie est le plus souvent difficile à définir par spectrométrie de masse (**18**, **19**) et dans notre cas les spectres des hydroperoxydes diastéréoisomères ne présentaient que des différences peu nombreuses et ininterprétables.

Nous avons donc essentiellement mené notre étude sur l'isomère I, plus abondant (fig. 4). Les spectres de ces hydroperoxydes ont été comparés à ceux des alcools correspondants : mis à part les fragments de haute masse résultant directement de la dégradation de la fonction hydroperoxyde, les autres caractéristiques sont semblables.

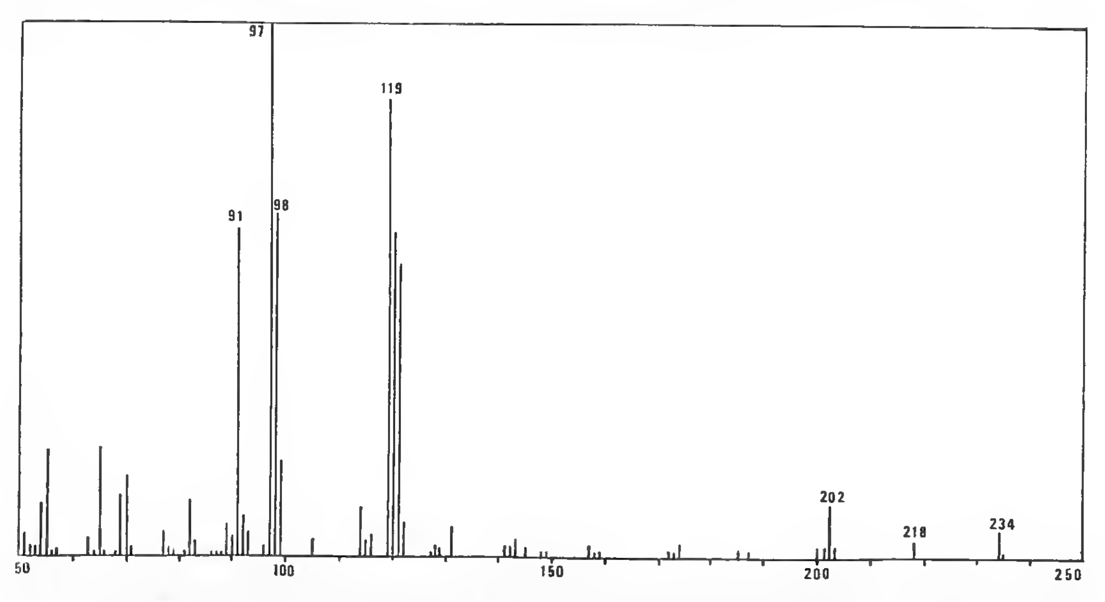


FIG. 4. — Spectre de masse de l'hydroperoxyde I ($X = CH_3$). (Introduction directe, 160°C, 70 eV ; l'abaissement de l'énergie d'ionisation jusqu'à 10 eV ne modifie pas le spectre ; les abondances relatives propres à ce composé ont été notées à titre d'exemple sur les schémas de dégradation).

De même que BURGESS et coll., nous observons le départ d'une molécule d'eau oxygénée, conduisant ici à la pyrone correspondante (a).

La perte du radical HOO· qui était l'une des fragmentations essentielles des hydroperoxydes d'alkyle (**17**) apparaît ici généralement défavorisée. On observe par contre des dégradations conduisant à une lactone α, β-insaturée (b) par perte d'une molécule d'oxygène et à un alcool par perte d'un atome d'oxygène.

Les structures de δ-lactone α, β-éthylénique (présente à la fois dans l'hydroperoxyde et dans les fragments (b) et (c)) et d'α-pyrone (rencontrée dans l'ion (a)) permettent d'expliquer, par leurs fragmentations caractéristiques (**20**, **21**, **22**, **23**) la provenance des ions de forte abondance relative observables dans le spectre.

Nous n'exposerons pas ici ces dégradations qui figurent en détail dans la littérature ; nous citerons simplement, à titre d'exemple, la réaction de rétro Diels-Alder qui survient fréquemment dans le cas de δ-lactones α, β-insaturées (**21**) et explique la formation du fragment de masse m/e 98 à partir de l'ion (c).

Conclusion

L'utilisation des chélates de lanthanides en tant que réactifs de déplacement chimique en RMN nous a permis de déterminer sans ambiguïté la configuration de deux alcools diastéréoisomères. Nous avons été amenés à déduire des déplacements induits observés une double

association partielle du chélate sur deux sites qui semblaient présenter, à priori, une aptitude de complexation différente.

La connaissance de ces configurations jointe à la comparaison des caractéristiques spectrales des hydroperoxydes et des alcools a été mise à profit pour déterminer l'influence de la fonction hydroperoxyde sur les caractéristiques spectrales de nos composés.

Remerciements. — Nous remercions très vivement Mme N. Platzer pour les conseils fructueux qu'elle nous a prodigués au cours de ce travail.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur spectrographe Perkin Elmer 157 G, en dispersion dans le bromure de potassium ; les abréviations suivantes sont utilisées pour décrire l'intensité des différentes bandes : i = intense ; m = moyen ; f = faible.

Les spectres ultraviolets ont été effectués sur spectrophotomètre Beckman DB (pour des produits en solution dans l'éthanol) et ceux de Résonance Magnétique Nucléaire sur appareil Varian A 60 ; les déplacements chimiques sont exprimés en δ (ppm) par rapport au tétraméthylsilane pris comme référence interne et les constantes de couplage en Hz (± 0,2 Hz) ; les abréviations suivantes sont utilisées pour définir l'aspect des différents signaux : s = singulet ; d = doublet ; m = multiplet.

Les spectres de masse ont été réalisés sur le spectographe Thomson THN 208.

Les points de fusion non corrigés ont été déterminés au microscope à platine chauffante Leitz 350.

Les hydroperoxydes avaient été précédemment décrits (**2**) ; leur caractéristiques physiques et spectrales ne seront donc pas rappelées ici.

1. Réduction des hydroperoxydes par la triphénylphosphine

1 — 1 — *Méthode de réduction*

Une solution de 10^{-3} mole de triphénylphosphine dans 10 cm³ de chloroforme est additionnée à une solution de 10^{-3} mole d'hydroperoxyde dans 10 cm³ de méthanol anhydre. Le mélange est abandonné une heure à température ambiante, sous agitation. Les solvants sont distillés sous vide et le résidu brut est chromatographié sur plaque de silice non liée (acétate d'éthyle 70/cyclohexane 30), pour éliminer l'oxyde de triphénylphosphine formé lors de la réduction. Après élution de l'alcool formé, ce dernier, lorsqu'il est solide, est recristallisé du cyclohexane.

1 — 2 — *Caractéristiques physicochimiques des alcools III et IV*

a — Caractéristiques physiques

III a : X = H ; huile.
IV a : X = H ; paillettes blanches ; F = 144°C (Cyclohexane).
III b : X = CH_3 ; huile.
IV b : X = CH_3 ; cristaux blancs ; F = 125°C (Cyclohexane).

b — Caractéristiques spectrales

Tableau III. — Spectres IR et UV des alcools III et IV.

N°	X	ν caractéristiques (cm^{-1})	λ (nm)	ε
IIIa	H	3400 i - 1730 i - 1715 i - 1630 i - 1230 m 1110 m - 1030 f - 830 m - 740 f	210	22 000
IVa	H	3400 i - 1715 i - 1700 i - 1620 f - 1280 i 1100 m - 1030 m - 820 m - 810 m - 730 m - 700 m	210	15 200
IIIb	CH_3	3400 i - 1730 i - 1710 i - 1630 m - 1230 m 1100 m - 1030 f - 830 m - 740 f	212	25 000
IVb	CH_3	3400 i - 1720 i - 1700 i - 1620 f - 1100 m 1030 m - 820 m - 730 m - 700 m	212	21 200

Tableau IV. — Spectres de RMN des alcools III et IV. ($CDCl_3$)

N°	X	CH_3	H_1	H_2	H_3	Aromatiques	Autres protons
IIIa	H	1,10 (s)	5,90 (d) $J_{H_1H_2}$ = 10	6,90 (d) $J_{H_1H_2}$ = 10	5,36 (s)	7,40 (s)	-
IVa	H	1,28 (s)	5,95 (d) $J_{H_1H_2}$ = 10	6,84 (d) $J_{H_1H_2}$ = 10	5,25 (s)	7,45 (s)	-
IIIb	CH_3	1,08 (s)	5,92 (d) $J_{H_1H_2}$ = 10	6,91 (d) $J_{H_1H_2}$ = 10	5,34 (s)	7,25 (m)	2,36 (s)
IVb	CH_3	1,25 (s)	5,95 (d) $J_{H_1H_2}$ = 10	6,85 (d) $J_{H_1H_2}$ = 10	5,25 (s)	7,35 (m)	2,35 (s)

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Organic Peroxides, volume 2, D. SWERN Editor, Wiley Interscience, 1971, New York.
2. S. REBUFFAT, M. GIRAUD et D. MOLHO, *Bull. Mus. natn. Hist. nat., Paris*, 1976, 3e sér., no 420, 7.
3. F. KÖRTE, K. H. BÜCHEL et K. GÖHRING, *Angew. Chem.*, 1959. **71** : 523.
4. S. REBUFFAT, D. DAVOUST, M. GIRAUD et D. MOLHO, *Bull. Mus., natn. Hist. nat.*, Paris, 1976, 3e sér., no 421, 8.
5. H. M. McCONNELL et R. E. ROBERTSON, *J. chem. Phys.*, 1958, **29** : 1361.
6. D. A. SUTTON, *Chem. and Ind.*, 1951 : 272.
7. (a) A. G. DAVIES, *J. chem. Soc.*, 1956 : 665 et 4669.
   (b) A. G. DAVIES, *J. chem. Soc.*, 1958 : 3474.
8. L. HORNER et W. JURGELEIT, *Ann. Chem.*, 1955, **591** : 138.
9. C. WALLING et R. RABINOWITZ, *J. Amer. chem. Soc.*, 1959, **81** : 1243.
10. A. G. DAVIES et R. FELD, *J. chem. Soc.*, 1958 : 4637.
11. D. B. DENNEY, W. F. GOODYEAR et B. GOLDSTEIN, *J. Amer. chem. Soc.*, 1960, **82** : 1393.
12. J. K. SANDERS et D. H. WILLIAMS, *J. Amer. chem. Soc.*, 1971, **93** : 1522.
13. M. AVRAM et GH. D. MATEESCU, Spectroscopie Infrarouge, Dunod, 1970 : 532.
14. J. B. CARR et A. C. HUITRIC, *J. org. Chem.*, 1964, **29** : 2506.
15. J. N. SHOOLERY et M. T. ROGERS, *J. Amer. chem. Soc.*, 1958, **80** : 5121.
16. R. U. LEMIEUX et J. D. STEVENS, *Can. J. Chem.*, 1966, **44** : 249.
17. A. R. BURGESS, R. D. G. LANE et D. K. SEN SHARMA, *J. chem. Soc.*, B, 1969 : 341.
18. H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI et D. H. WILLIAMS, Mass Spectrometry of Organic Compounds, Holden-Day, San Francisco, 1967.
19. S. MEYERSON et A. W. WEITKAMP, *Org. Mass Spectrom.*, 1968, **1** : 659.
20. M. PAILER, G. SHADEN et R. HÄNSEL, *Monatsh. Chem.*, 1965, **96** : 1842.
21. Q. N. PORTER et J. BALDAS, Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds, 1971, Wiley, New York.
22. W. H. PIRKLE, *J. Amer. chem. Soc.*, 1965, **87** : 3022.
23. H. NAKATA, Y. HIRATA et A. TATEMATSU, *Tetrahedron Lett.*, 1967 : 4101.

Manuscrit déposé le 5 septembre 1977.

Bull. Mus. natn. Hist. nat., Paris, 3e sér., no 507, nov.-déc. 1977,
Sciences physico-chimiques 16 : 85-96.

Achevé d'imprimer le 28 avril 1978.

IMPRIMERIE NATIONALE

7 564 004 5

Recommandations aux auteurs

Les articles à publier doivent être adressés directement au Secrétariat du ***Bulletin du Muséum national d'Histoire naturelle***, 57, rue Cuvier, 75005 Paris. Ils seront accompagnés d'un résumé en une ou plusieurs langues. L'adresse du Laboratoire dans lequel le travail a été effectué figurera sur la première page, en note infrapaginale.

Le *texte* doit être dactylographié à double interligne, avec une marge suffisante, recto seulement. Pas de mots en majuscules, pas de soulignages (à l'exception des noms de genres et d'espèces soulignés d'un trait).

Il convient de numéroter les *tableaux* et de leur donner un titre ; les tableaux compliqués devront être préparés de façon à pouvoir être clichés comme une figure.

Les *références bibliographiques* apparaîtront selon les modèles suivants :

Bauchot, M.-L., J. Daget, J.-C. Hureau et Th. Monod, 1970. — Le problème des « auteurs secondaires » en taxionomie. *Bull. Mus. Hist. nat., Paris*, 2e sér., 42 (2) : 301-304.

Tinbergen, N., 1952. — The study of instinct. Oxford, Clarendon Press, 228 p.

Les *dessins* et *cartes* doivent être faits sur bristol blanc ou calque, à l'encre de chine. Envoyer les originaux. Les *photographies* seront le plus nettes possible, sur papier brillant, et normalement contrastées. L'emplacement des figures sera indiqué dans la marge et les légendes seront regroupées à la fin du texte, sur un feuillet séparé.

Un auteur ne pourra publier plus de 100 pages imprimées par an dans le *Bulletin*, en une ou plusieurs fois.

Une seule épreuve sera envoyée à l'auteur qui devra la retourner dans les quatre jours au Secrétariat, avec son manuscrit. Les « corrections d'auteurs » (modifications ou additions de texte) trop nombreuses, et non justifiées par une information de dernière heure, pourront être facturées aux auteurs.

Ceux-ci recevront gratuitement 50 exemplaires imprimés de leur travail. Ils pourront obtenir à leur frais des fascicules supplémentaires en s'adressant à la Bibliothèque centrale du Muséum : 38, rue Geoffroy-Saint-Hilaire, 75005 Paris.


MUSEUM
NATIONAL
D'HIST. NAT.